Die
Bestandteile der Blüten
von
Carthamus tinctorius.

Ein Beitrag
zur Kenntnis der im Pflanzenreiche vorkommenden
festen Kohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt am 31. Mai 1900
von

Wilhelm Gohde
aus Hannover.

Hannover 1900.
Druck von Th. Schäfer.

Die
Bestandteile der Blüten
von
Carthamus tinctorius.

Ein Beitrag
zur Kenntnis der im Pflanzenreiche vorkommenden
festen Kohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt am 31. Mai 1900
von

Wilhelm Gohde
aus Hannover.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Hannover 1900.
Druck von Th. Schäfer.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0185

Die ersten grösseren Arbeiten über die Bestandteile des Safflors, der Blüten von Carthamus tinctorius, einer in der Levante, Ägypten und Spanien einheimischen Pflanze, rühren von Schlieper[1]) her, der beide in den Blüten vorkommende Farbstoffe, das Carthamin, sowie das Safflorgelb isolierte und untersuchte.

Er verfuhr dabei folgendermassen: Getrocknete Safflorblüten wurden, um das Safflorgelb zu entfernen, zunächst mit schwach essigsaurem Wasser ausgezogen bis die abgepresste Flüssigkeit keine Gelbfärbung mehr zeigte. Der gelbe Farbstoff ging dabei in Lösung. Zur Gewinnung des roten Safflorfarbstoffes wurden die ausgepressten Blüten mit Wasser, das 15 % Soda enthielt, zu einem Brei angerührt, und in dem filtrierten, dunkelrot gefärbten Auszuge das Carthamin durch beinahe vollständige Neutralisation der alkalischen Lösung mit Essigsäure auf eingelegte Baumwolle niedergeschlagen. Letztere wurde dann mit Wasser gewaschen und mit 5 % Sodalösung behandelt, die ihr den Farbstoff wieder entzog. Bei sofortigem Übersättigen der roten Lösung mit Citronensäure fiel das Carthamin in Flocken aus, die abfiltriert und in Alkohol gelöst wurden. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb der Farbstoff als braunrotes, grünschillerndes, amorphes Pulver zurück, das in Alkohol und Alkalien löslich, in

[1]) Ann 58, 357.

Wasser und Äther unlöslich war. Seine Zusammensetzung war $C_{14}H_{16}O_7$.

Die ammoniakalische Lösung des Carthamins wurde durch Zinnchlorür gelbbraun, durch Eisenchlorid braunrot, durch Quecksilberchlorid rot und durch ammoniakalisches Kupfersulfat schwarz gefällt. Durch längeres Kochen mit Wasser verwandelte sich das Carthamin in ein rotgelbes, in Wasser lösliches, vom Safflorgelb verschiedenes Produkt. Eine Lösung des Safflorrots in Alkalien zersetzte sich bei längerem Stehen an der Luft. Die ursprünglich rote Farbe der Lösung ging in gelb über, und beim Neutralisieren schieden sich braune Flocken ab.

Stein[1]) erwähnt, dass das Safflorrot bei der Einwirkung von Kalkwasser gelb wird, ohne dass letzteres sich färbt. Beim Ansäuern mit Essigsäure tritt die rote Farbe des Carthamins wieder hervor. Von Schwefelammonium oder Ammoniak wird es gebleicht. Ebenso wird die alkoholische, mit Alaun versetzte Lösung des Carthamins durch primäres Natriumsulfit gebleicht.

Den zuerst erhaltenen wässrigen Auszug der Blüten, der das Safflorgelb enthielt, untersuchte Schlieper[2]) näher. Er fällte die gelbe Farbstofflösung mit überschüssigem, neutralen Bleiacetat und setzte zum Filtrate Ammoniak. Der Farbstoff fiel mit dem entstandenen Bleihydroxyd als orangefarbener Niederschlag (4 PbO, $C_{24}H_{20}O_{15}$) aus, der durch wenig verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde. Die vom Bleisulfat abfiltrierte gelbe Lösung wurde bis fast zur Trockene eingedampft, und der Farbstoff mit Alkohol aufgenommen. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Safflorgelb war in Wasser löslich, und diese Lösung zersetzte sich rasch an der Luft unter Bildung eines braunen Niederschlages. Als Formel für das Safflorgelb wird angegeben $C_{24}H_{30}O_{15}$.

[1]) Liebig Jahresber. 1870, 1256.

[2]) Ann. 58, 358.

Wegen der Unbeständigkeit der wässrigen Lösung glaubte Stein[1]), dass das Safflorgelb mit einem anderen, von ihm Melin genannten Pflanzenfarbstoffe identisch sei. Eine nähere Untersuchung lehrte jedoch das Gegenteil. Stein[2]) hatte ferner bei einer Reduktion des Melins mit Natriumamalgam einen roten Körper gefunden, den er Paracarthamin nannte, und der sich nach seiner Annahme vom Carthamin nur durch ein Plus an Wasser unterschied. Wenn das Carthamin zu dieser Körperklasse gehörte, so musste es beim Schmelzen mit Alkali Phloroglucin geben. Dieses war jedoch nicht der Fall: Malin[3]) fand bei der Untersuchung der Schmelze des Carthamins Oxalsäure, die er als Bleioxalat identificierte, und p.-Oxybenzoësäure, deren Kupfer- und Cadmiumsalz er analysierte. Auch das Safflorgelb lieferte diese beiden Säuren. — Ferner erwähnt Malin, dass beide Safflorfarbstoffe durch Wasserstoff in alkalischer Lösung entfärbt werden.

Das Spektrum des Carthamins[4]) zeigt einen schattigen Absorptionsstreifen auf bE und, infolge der Gegenwart von Safflorgelb, eine einseitige Auslöschung des Blau. Die Lösung in Eisessig zeigt einen Streifen zwischen F und b. Das Safflorgelb giebt in wässriger Lösung nur einseitige Absorption von Blau.

Die eingehende Untersuchung der Blüten von Carthamus tinctorius wurde mit der Voraussetzung begonnen, dass hier neben dem Farbstoffgemenge auch jedenfalls, wie vereinzelt beobachtet wurde, Kohlenwasserstoffe wiedergefunden werden würden, über deren Charakter bis jetzt keine sicheren Angaben vorlagen. Die Verarbeitung der Blüten führte in der That zu einer grossen Ausbeute an Kohlenwasserstoffen, durch deren Untersuchung die nähere

[1]) Centralbl. 1864, 927.
[2]) Centralbl. 1862, 376.
[3]) Centralbl. 1865, 998.
[4]) Vogel, Spektralanalyse.

chemische Charakterisierung der im Pflanzenreiche verbreiteten Kohlenwasserstoffe zum ersten Male möglich wurde.

Zunächst wurden verschiedene Vorversuche gemacht, um die geeignetste Methode zur Verarbeitung des Safflors zu finden. Gemahlener Safflor erwies sich als für diesen Zweck untauglich, da er 17 % Asche enthielt. Es wurden daher reine Safflorblüten verarbeitet.

Ein Auszug des Safflors mit Aceton war nur schwach gefärbt. Nach dem Verdunsten blieb ein Rückstand, der mit Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure eine sehr schwache Cholesterinreaktion gab. Zur Extraktion des Farbstoffes zeigte sich Aceton ungeeignet.

Eine andere Menge Safflor wurde mit Alkohol extrahiert. Der stark gefärbte Auszug schied beim Erkalten einen voluminösen, gelbweissen Niederschlag ab, der keine Cholesterinreaktion gab. Beim Schütteln der vom Niederschlage befreiten Lösung mit Bleihydroxyd wurde ein Teil des Farbstoffes darauf niedergeschlagen; das Filtrat war jedoch noch stark gefärbt. Auch das direkte Behandeln des Safflors mit Alkohol eignete sich nicht zur Isolierung der einzelnen Bestandteile, da beide Farbstoffe in Lösung gingen.

Bei einem anderen Versuche wurde der Safflor erst mit Alkohol extrahiert und dann mit Wasser. Die alkoholische Lösung wurde durch Äther rotbraun gefällt. Auf Zusatz von Säuren, Wasser oder Chlorwasser fielen aus ihr gelbweisse Flocken aus. Mit Eisenchlorid gab die alkoholische Lösung eine grünschwarze Gerbsäurefärbung, und mit basischem Bleiacetat entstand ein brauner Niederschlag, wohl von gerbsaurem Blei. Der Auszug des Safflors mit Wasser war nur schwach gelb gefärbt, da das Safflorgelb schon zum grossen Teile vom Alkohol gelöst war. Die wässrige Lösung wurde durch Bleiacetat gefällt, durch Schütteln mit Bleihydroxyd völlig entfärbt und gab mit Eisenchlorid eine Gerbsäurereaktion. Um eine Trennung

der Farbstoffe von den Gerbsäuren zu erzielen, wurde der alkoholische Auszug des Safflors mit Wasser versetzt. Der Farbstoff fiel aus, und die Gerbsäuren blieben in Lösung. Jedoch hielt der vorhandene Alkohol einen Teil des Farbstoffes in Lösung, so dass auch diese Methode nicht vorteilhaft ist.

Nach den Resultaten dieser Vorversuche schien es nötig, erst die Gerbsäuren zu entfernen, die eventuell im Gange der Untersuchung stören konnten.

2 kg Safflorblüten wurden erst mit kaltem und dann mit heissem Wasser zu einem Brei angerührt und nach längerem Stehen stark ausgepresst. Das ablaufende Wasser war in stärkerer Schicht gelbrot gefärbt. Um die vorhandenen Gerbsäuren und sonstige Verunreinigungen möglichst zu entfernen, wurde die wässrige, das Safflorgelb enthaltende Farbstofflösung nach dem Ansäuren mit Essigsäure mit neutralem Bleiacetat versetzt. Es entstand ein brauner Niederschlag von gerbsaurem Blei, mit dem der Farbstoff teilweise niederfiel. Nach dem Absitzen wurde die über dem Niederschlage stehende gelbe Lösung abgegossen, und der mit niedergefallene Farbstoff durch häufiges Auswaschen des Bleiniederschlages mit heissem Wasser wieder in Lösung gebracht. Die verschiedenen Waschwässer wurden vereinigt und mit basischem Bleiacetat versetzt. Auf Zusatz von Ammoniak schlug das entstehende Bleihydroxyd den gesammten Farbstoff auf sich nieder, so dass das Filtrat farblos war. Um überschüssiges Bleiacetat zu entfernen, wurde der Niederschlag einige Male ausgewaschen, durch Colieren möglichst vom Wasser befreit und auf Thontellern bei 100° C. getrocknet. Die völlig trockene, gelbe Masse wurde hierauf mit Alkohol angerührt und unter starkem Kochen am Rückflusskühler durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es entstand Schwefelblei, das abfiltriert wurde, und der Farbstoff ging in Lösung. Nach

dem Verdunsten des Alkohols blieb das Safflorgelb als dunkelgelbe, amorphe Masse zurück.

Der mit Wasser extrahierte Safflor wurde nun mit 1 % Sodalösung gekocht, um Eiweisskörper zu entfernen, und stark ausgepresst. Vom Safflorrot ging kaum etwas in Lösung.

Zur Gewinnung des Carthamins wurden die so behandelten Safflorblüten getrocknet und mit möglichst wenig Alkohol extrahiert. In der entstehenden dunkelroten Lösung setzte sich beim Erkalten ein weissgelber Niederschlag in grosser Menge ab, dessen Verarbeitung weiter unten folgt. Da nun in der filtrierten, roten Lösung jedenfalls noch etwas von diesem Pflanzenfette enthalten war, wurden zunächst einige Versuche gemacht, das Carthamin davon zu trennen. Eine Probe der Farbstofflösung wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, die Seifen in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren bildeten eine schwarze Masse, die sich in Alkohol mit dunkelroter Farbe löste. Der gesammte Farbstoff war mit den Fettsäuren niedergefallen.

Ebenso fiel der Farbstoff beim Fällen der Seifenlösung mit Baryumacetat mit aus und war durch Kochen mit Alkohol nicht aus dem Niederschlage zu entfernen.

Die Trennung des Carthamins von den Fetten gelang schliesslich auf folgende Weise: Der alkoholische Auszug des Safflors wurde von der ausgeschiedenen Fettmasse abfiltriert, das Filtrat zur Trockene eingedampft, und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Das in Äther unlösliche Carthamin setzte sich als brauner Niederschlag ab, und das beigemengte Pflanzenfett wurde gelöst. Der Farbstoff wurde abfiltriert, wieder in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, und dieses Verfahren noch zweimal wiederholt, bis der Äther kein Fett mehr enthielt. Das ausgeschiedene Carthamin wurde dann bei mässiger Wärme getrocknet.

Die Verarbeitung einer grösseren Menge Safflor wurde von der Firma Gehe & Co., Dresden in entgegenkommender Weise ausgeführt, und dabei folgende Methode festgehalten:

10 kg Safflor wurden mit Wasser extrahiert, der Auszug mit neutralem Bleiacetat gefällt, um die vorhandenen Gerbsäuren zu entfernen, und in dem Filtrate das Safflorgelb auf Bleihydroxyd niedergeschlagen. Der gelbe Niederschlag wurde dann durch Kochen mit Alkohol unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, und aus dem Filtrate durch Verdunsten des Alkohols das Safflorgelb gewonnen. Der mit Wasser erschöpfte Safflor wurde mit 1 % Sodalösung ausgekocht, getrocknet und mit Alkohol extrahiert. In diesem Auszuge setzte sich eine grosse Menge eines weissgelben Niederschlages ab, der abfiltriert wurde. Vom Filtrate wurde die Hälfte des Alkohols abdestilliert, worauf sich noch mehr von dem Niederschlage ausschied, und aus der koncentrierten Farbstofflösung dann das Carthamin durch Verdunsten des Alkohols und Ausschütteln des Rückstandes mit Äther gewonnen.

Die Kohlenwasserstoffe.

Der aus dem alkoholischen Extrakte des Safflors ausgefallene, gelbweisse Niederschlag war in Äther und Chloroform löslich, enthielt keinen Stickstoff und hinterliess beim Glühen keine Asche.

Zunächst wurde nun eine Verseifung vorgenommen. Die Fettmasse wurde in Alkohol gelöst und zweimal mit alkoholischem Kali abgedampft. Beim Erkalten der alkoholischen Seifenlösung schied sich ein braungelber, flimmernder Niederschlag aus. Die ganze Seifenmasse wurde hierauf mit Äther ausgezogen, und letzterer abdestilliert. Es blieb ein dunkelgefärbter Rückstand, der in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde. Das farblose Filtrat schied beim Erkalten grosse Mengen einer weissen, amorphen Masse ab, die mit flimmernden Blättchen durch-

setzt war. Eine Probe dieser Masse wurde auf einem Thonteller getrocknet. Es blieb ein silberglänzender Überzug mit dem Schmelzpunkte 61° C.

Um sicher zu sein, dass die ausgeschiedene Masse kein unverseiftes Fett mehr enthielt, wurde eine kleinere Menge dreimal mit alkoholischem Kali abgedampft. Es trat keine Verseifung mehr ein. Der Körper wurde nun über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

I. Angewandt: 0,2582 g Substanz
Gefunden: 0,8104 g CO_2 = 85,599 % C
„ 0,3324 g H_2O = 14,304 % H
Zusammen: 99,903 %

II. Angewandt: 0,2939 g Substanz
Gefunden: 0,9217 g CO_2 = 85,53 % C
„ 0,378 g H_2O = 14,29 % H
Zusammen: 99,82 %.

Es lag also ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, oder ein Gemisch von solchen vor mit der Zusammensetzung $C_{7,133}H_{14,304}$.

Zunächst sei es mir nun gestattet, aus der Litteratur einige Angaben über das Vorkommen von festen Kohlenwasserstoffen in Pflanzen anzuführen.

Die ersten sicheren Beobachtungen über das Vorkommen solcher Körper wurden 1877 von H. Gutzeit[1]) gemacht. Er fand in jungen Früchten von Heracleum giganteum hort. Kohlenwasserstoffe, die bei 61—63° C. schmolzen, sowie andere mit dem Schmelzpunkte 66—71° C. In den jungen Früchten von Heracleum Sphondylium L. fand er Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkte 65—71° C.; in jungen Früchten von Pastinaca sativa L. solche mit dem Schmelzpunkte 64—71° C.

[1]) Ber. 21. 1888, 2881.

C. S. Abbot und H. Trimble[1]) berichten, dass feste Kohlenwasserstoffe von ihnen in Cascara amara, Phlox Carolina, Phlox-Arten und anderen Arten von drei oder vier verschiedenen Pflanzenordnungen entdeckt seien. Sie fanden in Cascara amara einen Kohlenwasserstoff mit dem Schmelzpunkte 196° C., der in seidenglänzenden, 2—4 cm langen Nadeln kristallisierte, und dessen Analyse 87,91 % Kohlenstoff und 11,89 % Wasserstoff ergab. Ein anderer, aus Phlox Carolina erhaltener Kohlenwasserstoff enthielt 87,90 % Kohlenstoff und 12,02 % Wasserstoff. Als Formel wird angegeben $(C_{11}H_{18})_x$.

J. König und J. Kiesow[2]) fanden bei der Untersuchung des Wiesenheufettes einen Kohlenwasserstoff mit dem Schmelzpunkte 65° C und 84,96 % Kohlenstoff und 15,28 % Wasserstoff.

J. Schmieder[3]) erhielt bei der Extraktion von Polyporus officinalis mit Petroläther zwei Kohlenwasserstoffe, $C_{29}H_{54}$ mit dem Schmelzpunkte 125° C. und $C_{22}H_4$ mit dem Schmelzpunkte 45°.

L. Valente[4]) berichtet über einen aus Hanfblättern gewonnenen festen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$. Die Dampfdichte bestätigte die Formel. Bei einer 1,75 % Lösung in Chloroform und 25,5° C. wurde $(\alpha)_D = -10,81°$ gefunden. Ein aus Cannabis gigantea erhaltener Kohlenwasserstoff siedete bei 120° C. bei 9 mm Druck.

L. Naudin[5]) erhielt aus römischen Camillen (Anthemis nobilis) einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{36}$ vom Schmelzpunkte 63° in seidenartigen Büscheln, dessen Siedepunkt bei 440° lag. Sein specifisches Gewicht war 0,942 bei 15° C.

---

[1]) Ber. 21. 1888, 2598.
[2]) Ber. 6, 500.
[3]) Liebig Jahresber. 1886, 2 1823.
[4]) Liebig Jahresber. 1881, 359.
[5]) Liebig Jahresber. 1884, 1 527.

1000 ccm kochender absoluter Alkohol lösten 0,333 g des Körpers.

Aus dem Petrolätherauszug von Arnica montana erhielt B. Börner[1]) einen Kohlenwasserstoff mit dem Schmelzpunkte 63° C. und 84,07 % Kohlenstoff und 15,92 % Wasserstoff.

C. Ehring[2]) fand als Begleiter des Farbstoffes der Tomate einen Kohlenwasserstoff mit 84,81 % Kohlenstoff und 14,84 % Wasserstoff. Schmelzpunkt 71,5° C.

F. Wirth[3]) wies im Farbstoff der Ringelblume (Calendula officinalis) einen Kohlenwasserstoff mit 85,61 % Kohlenstoff und 14,53 % Wasserstoff nach, der den Schmelzpunkt 63° C. zeigte.

O. Schüler[4]) erhielt aus dem Petrolätherauszuge der Blüten von Crocus sativus einen Kohlenwasserstoff mit 84,94 % Kohlenstoff und 14,84 % Wasserstoff, dessen Schmelzpunkt bei 71° C. lag.

Diese zahlreichen Beobachtungen über die Verbreitung fester Kohlenwasserstoffe in Blüten und jungen Früchten, besonders in jenen Blüten, die sich durch starke Färbung auszeichnen, gaben Veranlassung, die im Safflor aufgefundenen Kohlenwasserstoffe einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, zudem hier ein reiches Material vorlag: Aus 10 kg Safflor wurden etwa 100 g reine Kohlenwasserstoffe isoliert.

Die aus dem alkoholischen Extrakt von Carthamus tinctorius erhaltenen Kohlenwasserstoffe waren fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol, in Äther und Chloroform.

Um zu entscheiden, ob gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorlagen, wurde eine kleine Menge der-

[1]) Dissert. Erlangen 1891.
[2]) Dissert. München 1896.
[3]) Dissert. Erlangen 1891.
[4]) Dissert. München 1898.

selben mit koncentrierter Schwefelsäure einige Zeit erwärmt, und die Masse dann in Wasser gegossen. Das Ganze wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mehrfach mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Natronkalk gemischt und in einem einseitig geschlossenen Rohre geglüht. Mit dem Rohr war ein Eudiometer verbunden. Gehörten die Kohlenwasserstoffe zur ungesättigten Reihe, so hätten sich durch Behandeln mit Schwefelsäure Alkylschwefelsäuren und aus diesen mit Wasser Alkohole gebildet, welche beim Glühen mit Natronkalk nach der Methode von Hell Wasserstoff entwickeln mussten. Es fand keine Entwicklung statt.

Ebenso gab Brom mit einer Lösung der Kohlenwasserstoffe in Chloroform keinerlei Reaktion.

Damit war nachgewiesen, dass in dem Gemenge der Kohlenwasserstoffe keine Glieder der ungesättigten Reihe vorhanden waren, sondern dass es nur aus Gliedern der gesättigten Reihe bestand.

Nachdem dieses festgestellt war, wurde zunächst eine fraktionierte Kristallisation aus heissem Alkohol vorgenommen, um sicher zu entscheiden, ob ein einzelner Kohlenwasserstoff, oder ein Gemisch von solchen vorlag. Die drei ersten, aus mikroskopisch kleinen farblosen Blättern bestehenden Kristallisationen zeigten die Schmelzpunkte 63°, 60° und 59° C. Nach weiterem Eindampfen der alkoholischen Lösung schied sich noch ein Teil aus mit dem Schmelzpunkte 56° C.

Um das demgemäss vorliegende Gemisch möglichst zu trennen, wurde eine fraktionierte Destillation der Kohlenwasserstoffe unter vermindertem Druck vorgenommen. Die Fraktionierung wurde in einem kleinen, dickwandigen Siedekolben ausgeführt, dessen Ansatzrohr mit dem Hals eines zweiten Siedekolbens, der als Vorlage diente, luftdicht verbunden war. Der Fraktionskolben wurde mit einem Thermometer versehen, und der vorgelegte Siedekolben

vermittelst seines Ansatzrohres mit einem Manometer, und dieses mit der Saugpumpe verbunden. Bei dieser Anordnung des Versuches konnte die Vorlage sehr bequem gewechselt werden.

Die Destillation wurde in 4 Fraktionen ausgeführt bei einem Druck von 4 mm Quecksilber. Es gingen hierbei über:

1. Fraktion:	bis 230° C.
2. „	230—265° C.
3. „	265—285° C.
4. „	285—288° C.

Die Schmelzpunkte waren:

1. Fraktion:	55° C.
2. „	58° C.
3. „	60° C.
4. „	62° C.

Die Fraktionen 1 bis 3 wurden wieder vereinigt, da sie jedenfalls aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen bestanden; die Fraktion 4 dagegen wurde zunächst weiter untersucht, da ihr konstanter Siede- und Schmelzpunkt auf einen einheitlichen Körper hindeutete.

Dieser bei 62° schmelzende Kohlenwasserstoff wurde in Tetrachlormethan gelöst, und in die Lösung unter Erwärmen am Rückflusskühler bei Gegenwart von Jod als Chlorüberträger zwei Tage lang Chlor eingeleitet. Das Tetrachlormethan wurde hierauf abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und etwas Soda behandelt, um die bei der Reaktion entstandene Salzsäure zu binden, und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein farbloser, wachsartiger Körper zurück, dessen Schmelzpunkt bei 52° lag. In einem Teile des erhaltenen Chlorderivates wurde das eingetretene Chlor quantitativ bestimmt. Eine abgewogene Menge wurde mit chemisch reinem Kalk innig gemischt und in einem, an der einen Seite geschlossenen Rohre erhitzt. Das durch Umsetzung

gebildete Chlorcalcium wurde mit heissem Wasser ausgezogen, und in dieser Lösung das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Es ergab sich folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,3827 g.

Gefundenes Chlorsilber: 0,1258 g = 0,0311 g Chlor = 8,13 % Chlor.

Das Monochlorderivat $C_{28}H_{57}Cl$ verlangt 8,28 % Chlor.

Der Rest des chlorierten Kohlenwasserstoffes wurde dazu verwandt, den zugehörigen Alkohol herzustellen. Der Körper wurde längere Zeit mit Kali im Silbertiegel geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung lieferte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol einen Körper von Alkoholcharakter mit dem Schmelzpunkt 55°.

Um festzustellen, welcher Alkohol vorlag, und dadurch einen Rückschluss auf den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zu ermöglichen, wurde eine abgewogene Menge des Alkoholes nach der Methode von Hell in einer einseitig geschlossenen Röhre mit Natronkalk erhitzt, und der entweichende Wasserstoff in einem Eudiometer aufgefangen und gemessen. Die Umsetzung erfolgt nach der Theorie:

$$RCH_2OH + NaOH = RCOONa + 2\,H_2.$$

Es wurden zwei Bestimmungen gemacht:

I. Angewandter Alkohol: 0,1685 g
Temperatur: 18° C.
Barometerdruck: 721 mm
Abgelesenes Volumen: 20,8 ccm H
Korrigiertes Volumen: 18,1 ccm H
= 0,00162 g Wasserstoff.

Hiernach ist das Molekulargewicht des Alkohols nach obiger Gleichung = 416.

II. Angewandter Alkohol: 0,1665 g
Temperatur: 20° C.
Barometerdruck: 720 mm
Abgelesenes Volumen: 21,2 ccm H
Korrigiertes Volumen: 18,26 ccm H
= 0,001636 g Wasserstoff.

Das Molekulargewicht des Alkohols ist hiernach = 407. Beide Bestimmungen lassen auf den Alkohol $C_{28}H_{57}OH$ schliessen, dessen Molekulargewicht 410 beträgt.

Die Rückstände der Einwirkung des Natronkalks auf die Alkohole, die das entstandene Natriumsalz der entsprechenden Fettsäuren enthalten mussten, wurden mit einem Gemenge von gleichen Teilen Alkohol und Wasser ausgekocht. Die entstehende Lösung wurde mit alkoholischem Baryumacetat gefällt. Die Analyse dieser Fällung ergab:

Angewandt: 0,2530 g Baryumsalz
Gefunden: 0,0602 g Baryumsulfat
= 14,09 % Ba.

Das Molekulargewicht des Baryumsalzes ist demnach 972, welches der Formel $(C_{28}H_{55}O_2)_2Ba = 983$ fast vollkommen entspricht.

Endlich wurde noch das Molekulargewicht des bei 62° schmelzenden Kohlenwasserstoffes nach der Methode der Siedepunktserhöhung mit dem Beckmannschen Apparate bestimmt. Als Lösungsmittel diente Chloroform:

Angewandte Substanz: a) 0,2515 g
b) 0,222 g
Siedepunktserhöhung: 0,26°
Gewicht des Lösungsmittels: 17,2785 g.

Molekulare Siedepunktserhöhung für Chloroform = 36,6.

Das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes berechnet sich hiernach zu 386 und stimmt sehr gut auf $C_{28}H_{58}$ = 394.

Aus den vorliegenden Thatsachen lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass der untersuchte Kohlenwasserstoff, der in besonders grosser Menge im Safflor vorkommt, Octacosan $C_{28}H_{58}$ ist.

Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe mit niedererem Schmelzpunkte wurde nun weiter verarbeitet. Es wurde zunächst eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde auch hier Chloroform gewählt:

Angewandte Substanz: a) 0,4687 g
b) 0,3647 g
Siedepunktserhöhung: 0,37°
Gewicht des Lösungsmittels: 23,5 g

Molekulare Siedepunktserhöhung für Chloroform: 36,6.

Die Berechnung ergab als Molekulargewicht 351.

Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe wurde nun in Tetrachlormethan gelöst und unter Erwärmen bei Gegenwart von Jod der Chlorierung unterworfen. Das erhaltene Chlorprodukt wurde mit Ätzkali im Silbertiegel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, und mit Äther ausgezogen, wobei die entstandenen Alkohole in Lösung gingen. Der Äther wurde abdestilliert und der erhaltene Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Der Versuch hatte jedoch keinen Erfolg, da sich bei der Chlorierung durch Kork etc. Produkte gebildet hatten, die mit destillierten. Es wurde nun die ganze Masse der Alkohole mit Natronkalk längere Zeit auf 220° erhitzt und so in die Natronsalze der betreffenden Säuren übergeführt. Die Verunreinigungen wurden dabei unter starkem Aufschäumen zum grössten Teile zerstört, und die vorher braune Schmelze hatte schliesslich eine hellgelbe Farbe angenommen. Die Schmelze wurde nun mit einem Gemenge von gleichen Teilen Alkohol und Wasser ausgekocht, und die erhaltene Lösung der Natronsalze der Fett-

säuren mit alkoholischem Baryumacetat versetzt. Die unlöslichen Baryumsalze fielen aus und wurden nach dem Filtrieren mit Schwefelsäure zersetzt. Die Fettsäuren wurden mit Äther aufgenommen, und der etwas gefärbte Verdunstungsrückstand in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das beinahe farblose Filtrat wurde nun, um die Fettsäuren möglichst von einander zu trennen, mit alkoholischem Baryumacetat fraktioniert gefällt, und in den einzelnen Niederschlägen das Baryum als Sulfat bestimmt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Fällung:

1. Analyse: 0,1629 g Baryumsalz
   Gefunden: 0,0452 g Baryumsulfat
   = 16,31 % Ba.
2. Analyse: 0,1276 g Baryumsalz
   Gefunden: 0,0352 g Baryumsulfat
   = 16,22 % Ba.

Diese Fällung entspricht etwa dem Salze $(C_{23}H_{45}O_2)_2Ba$, das 16,25 % Ba enthält.

II. Fällung:

0,155 g Baryumsalz
Gefunden: 0,0575 g Baryumsulfat
= 21,8 % Ba.

III. Fällung:

0,103 g Baryumsalz
Gefunden: 0,0396 g Baryumsulfat
= 22,60 % Ba.

Diese beiden Fällungen stimmen am besten auf $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$ mit 22,1 % Ba.

Die im Vorstehenden mitgeteilten Thatsachen zeigen, dass die Blüten von Carthamus tinctorius verhältnismässig reich an Kohlenwasserstoffen der Methanreihe sind, und dass besonders die höheren Glieder dieser Reihe, wie $C_{28}H_{58}$, $C_{23}H_{48}$ und $C_{15}H_{32}$, einen nicht unwesentlichen Bestandteil der Safflorblüten bilden.

Das Fett des Safflor.

Die bei der Isolierung der Kohlenwasserstoffe erhaltenen Seifen, die bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Pflanzenfett entstanden waren, wurden noch einer Untersuchung unterzogen, um festzustellen, ob das vorhandene Fett allenfalls in seinem Wesen besondere Charakteristik verdiente.

Zu dem Zwecke wurde die Seifenmasse mit Wasser ausgekocht, und in der erhaltenen Lösung die Fettsäuren mit Bleiacetat als Bleisalze gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit Äther übergossen, um die in Äther löslichen Salze der ungesättigten Fettsäuren von den unlöslichen der gesättigten Säuren zu trennen. Die Bleisalze lösten sich bis auf einen ganz geringen Rückstand. Der Äther wurde abdestilliert, und die zurückbleibenden Bleisalze der ungesättigten Säuren mit Sodalösung gekocht, wodurch sich die entsprechenden Natronsalze bildeten, die in Lösung gingen. In dem Filtrat wurden mit Schwefelsäure die ungesättigten Fettsäuren als eine braune Ölschicht ausgeschieden und mit Äther aufgenommen. Der Verdunstungsrückstand wurde durch Kochen mit Alkohol und Tierkohle entfärbt, und das Filtrat mit alkoholischem Baryumacetat gefällt. Zwei Barytbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. Analyse:

0,2095 g Baryumsalz
Gefunden: 0,0697 g Baryumsulfat
= 19,56 % Ba.

II. Analyse:

0,1825 g Baryumsalz
Gefunden: 0,0611 g Baryumsulfat
= 19,68 % Ba.

Beide Analysen stimmen auf Ölsäure, deren Baryumsalz 19,6 % Ba verlangt.

Die in Äther ungelöst gebliebenen Bleisalze der gesättigten Fettsäuren wurden mit Schwefelsäure zersetzt, und die Säuren mit Äther aufgenommen. Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand war so gering, dass seine weitere Untersuchung nicht möglich war.

Die Untersuchung ergab also, dass in den Safflorblüten Fettsäuren der gesättigten Reihe nur in verschwindend kleiner Menge enthalten sind.

Um nachzuweisen, an welchen Alkohol die Ölsäure ursprünglich gebunden gewesen war, wurde eine Probe des aus dem alkoholischen Auszuge des Safflors abgeschiedenen Pflanzenfettes verseift, die Seifen mit Schwefelsäure zersetzt, und die überschüssige Säure mit Baryumcarbonat neutralisiert. Das den Alkohol enthaltende Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Kaliumbisulfat erhitzt. Es entstanden grosse Mengen von Akroleïn, das an seinem unerträglich stechenden Geruche leicht zu erkennen war. Das Fett des Safflor war also hauptsächlich ein Ölsäureglycerinester.

Die Farbstoffe.

Die beiden nach der angegebenen Methode erhaltenen Safflorfarbstoffe, über welche schon früher wenige Angaben vorliegen, wurden nun näher untersucht, um allenfalls eine weiter gehende Charakterisierung zu ermöglichen.

Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Farbstoffe sind folgende:

Das Carthamin ist löslich in Alkohol, Eisessig und Kalilauge; unlöslich in Äther, Essigäther, Wasser, Benzol und Chloroform.

Das Safflorgelb ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Kalilauge; unlöslich in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform.

Die zunächst vorgenommenen Elementaranalysen der beiden Körper ergaben folgende Resultate:

Verbrennung des Carthamins:

I. Angewandt: 0,21007 g Substanz
Gefunden: 0,5038 g CO_2 = 65,407 % C
„ 0,1444 g H_2O = 7,638 % H
26,955 % O

II. Angewandt: 0,28663 g Substanz
Gefunden: 0,6883 g CO_2 = 65,490 % C
„ 0,1957 g H_2O = 7,585 % H
26,925 % O

Diese Resultate lassen eine Molekularformel $C_{13}H_{18}O_4$ zu.

Verbrennung des Safflorgelb:

I. Angewandt: 0,2946 g Substanz
Gefunden: 0,5769 g CO_2 = 53,406 % C
„ 0,1611 g H_2O = 6,076 % H
40,518 % O

II. Angewandt: 0,2726 g Substanz
Gefunden: 0,5343 g CO_2 = 53,455 % C
„ 0,1475 g H_2O = 6,012 % H
40,533 % O

entsprechend der Formel $C_{35}H_{48}O_{20}$.

Es wurde nun zunächst eine Oxydation der Farbstoffe mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure versucht, jedoch ohne Erfolg. Besser gelang ein Versuch mit Salpetersäure.

Eine grössere Menge Safflorgelb wurde mit verdünnter Salpetersäure mehrere Male abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und die gelbe Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Beim langsamen Verdunsten des Äthers kristallisierten gelbe Blättchen in ziemlicher Menge aus. Zur Reinigung wurde die Lösung des Körpers in wenig Wasser mit Kali versetzt. Es entstand ein Kristallbrei des in gelben Nadeln kristallisierenden Kalisalzes, das in

trockenem Zustande beim Erhitzen und durch Schlag heftig explodierte. Das Salz wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Säure mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers schied sich die Säure wieder in gelben Blättern aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 122° zeigten. Der trockene Körper verpuffte beim Erhitzen, und seine Lösung gab mit Cyankali eine purpurrote Färbung. Alle diese Thatsachen beweisen, dass sich Pikrinsäure gebildet hat, auf die auch der Schmelzpunkt genau stimmt.

Das Carthamin wurde in ganz derselben Weise mit Salpetersäure behandelt und lieferte auch Pikrinsäure in reichlicher Menge.

Die so ausserordentlich leicht schon mit verdünnter Salpetersäure ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels vor sich gehende Pikrinsäurebildung zeigt, dass beide Farbstoffe ausgesprochenen Phenolcharakter haben. Dieses wurde auch durch folgenden Versuch bestätigt:

Das Carthamin wurde in einem Silbertiegel mit Kali geschmolzen bis dass Verkohlung und Bildung brennbarer Gase eintrat. Dann wurde die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Es entstand eine gelbrote Lösung mit dunkelgrüner Fluorescenz. Der Verdunstungsrückstand wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Beim langsamen Verdunsten gab das Filtrat warzenförmige Kristalle mit dem Schmelzpunkte 201°, die sich in Wasser lösten und mit Eisenchlorid eine violette Färbung gaben. Der Körper löste sich in Alkali leicht und fiel mit Säuren wieder heraus. Seine wässrige Lösung reducierte Silbernitrat zu metallischem Silber. Der Schmelzpunkt und das ganze Verhalten deuten auf Protocatechusäure, die auch auf dieselbe Weise aus dem Safflorgelb entsteht.

Ferner wurde eine Acetylierung der Farbstoffe durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid versucht.

Hierbei traten etwa 23 % CH_3CO in die Farbstoffe ein, die entstandenen Acetylverbindungen waren jedoch äusserst unbeständig und gaben schon nach kurzer Zeit die gesammte Essigsäure wieder ab, so dass sowohl Verbrennungen wie Acetylbestimmungen völlig abweichende Resultate gaben. Durch den Eintritt der Essigsäure änderte sich der Charakter der Farbstoffe insofern, als die Acetylverbindungen in Äther und Essigäther leicht löslich waren, während die Farbstoffe selbst darin unlöslich sind.

Bei einem Versuche, die Farbstoffe durch trockene Destillation mit Zinkstaub zu reducieren, entstand eine grössere Menge eines mit nicht leuchtender Flamme brennenden Gases — wahrscheinlich Methan —, und es ging ein braunes, sehr unangenehm riechendes Öl mit dem Siedepunkt 275° über, das sich in Äther und Alkohol rot mit prachtvoller grüner Fluorescenz löste.

Im Spektroskop zeigten beide Farbstoffe dasselbe Bild: Rot ging direkt in Grün über, Gelb und Blau waren vollkommen absorbiert, Violett dagegen schwach sichtbar.

Andere Versuche, die Farbstoffe zu bromieren oder Alkylreste einzuführen, hatten keinen Erfolg.

Im Laufe der Arbeit wurde festgestellt, dass Kohlenwasserstoffe der gesättigten Reihe geradezu als normale Bestandteile der Blüten und aller anderen Organe betrachtet werden dürfen, die eine Rolle bei der Fortpflanzung spielen. Ferner ist festgestellt, dass nicht nur ein bestimmter Kohlenwasserstoff in Pflanzenteilen auftritt, sondern Gemenge von solchen, die vorwiegend aus den höheren Gliedern der Methanreihe, wie $C_{28}H_{58}$, $C_{23}H_{48}$ und $C_{15}H_{32}$ bestehen. Es muss endlich darauf hingewiesen werden, dass diese Kohlenwasserstoffe rein und ungefärbt vorhanden waren und in keinem Zusammenhange mit dem Farbstoffe stehen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger meinen herzlichen Dank auszusprechen für die stets wohlwollende Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit, wie während meiner Studienzeit hat zu Teil werden lassen.